Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 1, Apr. May. 2018, p. 27- 38

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 1، فروردین-اردیبهشت 1397 ص. 38-27

بررسی اثر افزودن نانو رس بر خواص فیلم دولایه آگار/ ژلاتین ماهی حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم

سید مهدی اجاق[1]* - اکبر وجدان[2]- مهدی عبدالهی[3]

تاریخ دریافت: 1395/04/27
تاریخ پذیرش: 1395/09/28

چکیده

فیلم دولایه آگار/ژلاتین حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) (2 درصد وزنی- وزنی) و نانو رس (با غلظت‌های 3، 5، 10 درصد وزنی- وزنی)، به‌وسیله ترکیب در بستر فیلم ژلاتین به روش قالب‌ریزی و طی 2 مرحله تولید شد و ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی، مکانیکی و نوری فیلم تولیدی موردمطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اضافه کردن 2 درصد TiO_2 به فیلم دولایه باعث کاهش بیش از 15 درصدی نفوذپذیری نسبت به بخار در فیلم دولایه می‌شود. همچنین، نرخ جذب آب و میزان رطوبت با اضافه کردن 2 درصد TiO_2 افزایش پیدا کرد. استفاده از نانو ذرات TiO_2 به‌طور قابل‌توجهی خاصیت نفوذپذیری فیلم دولایه را در برابر نور UV بهبود بخشید به‌طوری‌که با افزودن 2 درصد وزنی- وزنی TiO_2 خاصیت نفوذپذیری نور نسبت به فیلم آگار/ ژلاتین کاهش و کدورت فیلم تولیدی افزایش یافت. از طرفی، نتایج نشان داد که افزودن 3 درصد نانورس (وزنی- وزنی) به فیلم آگار/ ژلاتین حاوی 2 درصد TiO_2 (وزنی- وزنی) حلالیت و مقاومت کششی فیلم تولیدی به‌ترتیب از 31/41 درصد و 11/55 مگاپاسکال به 33/24 درصد و 18/43 مگاپاسکال افزایش یافت. افزودن غلظت‌های 5 و 10 درصد (وزنی- وزنی) نانو رس باعث کاهش حلالیت فیلم‌های تولیدی از 31/41 درصد برای فیلم آگار/ ژلاتین شاهد به 26/09 و 21/49 درصد شد. همچنین، افزودن غلظت‌های مختلف نانو رس به فیلم دولایه حاوی 2% TiO_2 باعث کاهش معنی‌دار عبور نور، شاخص سفیدی، جذب آب و کدورت در فیلم‌های تولیدی به‌ویژه در غلظت 10% شد. نتایج حاصل نشان داد که استفاده از غلظت 5 درصد نانو رس در فیلم آگار/ ژلاتین حاوی2 درصد TiO_2 خواص فیزیکی، مکانیکی و نوری (با در نظر گرفتن کدورت) بهتری در مقایسه با سایر تیمارها داشت.

واژه‌های کلیدی: آگار، ژلاتین ماهی، نانو کامپوزیت، دی‌اکسید تیتانیوم، نانو رس

مقدمه

بسته‌بندی‌های تهیه شده از مواد نفتی به دلیل ماهیت غیرقطبی، باعث افزایش مخاطرات زیست‌محیطی به‌عنوان چالش مسئله‌ساز در جهان و افزایش تمایل به استفاده از منابع طبیعی به‌عنوان مواد اولیه برای بسته‌بندی مواد غذایی شده است (ریم و همکاران، 2013). به‌طوری‌که این پلیمرهای طبیعی می‌تواند نشاسته، آگار، ژلاتین، کاراگینان و ... باشد (ریم و همکاران، 2013). بسته‌بندی‌های تهیه‌شده از پلیمرهای زیستی تا حدودی می‌توانند سدی در برابر نور، رطوبت، بخارآب، گازها و مواد محلول باشند. مزیت اصلی پلیمرهای طبیعی نسبت به پلیمرهای مصنوعی زیست‌تخریب‌پذیر بودن آن‌هاست (ریم و اِن جی ، 2007).

از میان بیوپلیمرها، ژلاتین یکی از بهترین موادی است که تاکنون برای تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی به‌کار رفته است. ژلاتین بیوپلیمری مشتق از کلاژن است (گومز-گیلن و همکاران، 2009). با این وجود فیلم‌های به‌دست‌آمده از این ترکیبات علی‌رغم داشتن ویژگی‌های مطلوب مکانیکی، اغلب سد مناسبی در برابر عبور نور فرابنفش (UV) نمی‌باشند و نمی‌توانند به‌طور مناسب از اکسیداسیون چربی ها ممانعت نمایند که برای برطرف شدن این مشکل می‌توان از تکنولوژی نانو برای بهبود عملکرد این فیلم‌ها بهره جست. ازجمله این نانو ذرات، نانو دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) است که به طور گسترده در طول دهه گذشته به دلیل قیمت ارزان، غیرسمی بودن و ممانعتی که در برابر نور فرابنفش و مرئی دارد مورداستفاده قرارگرفته است (فنگ و همکاران، 2007). طبق گزارش سازمان غذا و

1 و 2- به ترتیب دانشیار و دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
3- دکتری، دانشگاه تکنولوژی چالمرز، گوتنبرگ، سوئد.
(* - نویسنده مسئول: Email: Mahdi_ojagh@yahoo.com)
DOI: 10.22067/ifstrj.v1395i0.57476

دارو، حداکثر مقدار دی‌اکسید تیتانیوم مجاز برای غذا 1 درصد است (لی و همکاران، 2011). از طرفی طبق تحقیقات صورت گرفته توسط وجدان و همکاران (2016)، بهترین غلظت TiO_2 برای فیلم‌های آگار و ژلاتین از لحاظ خواص فیزیکی و نوری 2 درصد گزارش شده است. از طرفی چون در تحقیق حاضر از 2 درصد TiO_2 استفاده شده است بنابراین برای جلوگیری از بروز خطرات احتمالی و بهبود ویژگی های فیزیکی و مکانیکی فیلم تولیدی می توان از روش تولید فیلم دولایه بهره جست به‌طوری‌که لایه حاوی نانوذره در قسمت خارجی فیلم قرار داشته و فقط لایه داخلی در تماس با ماده غذایی باشد. با این حال فیلم تولیدی به‌عنوان یک فیلم زیستی ممکن است در برابر عبور بخارآب و همچنین گازها مقاومت کمتری داشته باشد که برای مقابله با آن می‌توان از نانوذرات رس (مونت‌موریلونیت[1]) بهره جست. نانورس به دلیل نسبت منظر بالا (50 تا 1000) و سطح گسترده خود که بیش از 750 متر مربع بر گرم می‌باشد به‌طور موثری به‌عنوان یک پرکننده موجب تقویت بیوپلیمرها از طریق ایجاد فضای پرپیچ و خم در برابر عبور بخارآب می‌شود (آرورا و پادیا، 2010).

از سوی دیگر پلی‌ساکاریدها با تنوع بالایی که دارند قابلیت بسیار خوبی جهت تولید فیلم از جمله خاصیت تشکیل ژل قوی و استحکام مکانیکی بالا از خود نشان می‌دهند. از بین پلی‌ساکاریدها، آگار را می‌توان نام برد که از جلبک دریایی رودوفیسه آ[2] استخراج می‌شود. فیلم آگار به دلیل سازگار بودن با محیط‌زیست و قدرت ژلی بالا (فریل و همکاران، 2007) و تولید فیلم خوب ازلحاظ مکانیکی (فان و همکاران، 2009) و حساسیت کمتر نسبت به بخارآب و رطوبت (فریل و همکاران، 2007) به‌عنوان مواد اولیه مناسب برای تهیه فیلم و پوشش خوراکی موردتوجه قرارگرفته است. به همین دلیل از آگار می‌توان به‌عنوان لایه دوم برای تولید فیلم دولایه استفاده کرد. بنابراین اضافه کردن نانو دی‌اکسید تیتانیوم به پلیمر ژلاتین از فیلم دولایه آگار/ ژلاتین احتمال دارد به‌عنوان سدی در برابر نور UV عمل کرده و بتواند جلوی عبور امواج مضر فرابنفش را بگیرد. لذا در تحقیق حاضر ضمن تولید فیلم دولایه آگار/ ژلاتین به همراه نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم-رس باهدف استفاده از مزایای پلیمر آگار مانند آب دوستی کمتر نسبت به ژلاتین و توانایی کاهش عبور نور توسط ژلاتین و نانو دی‌اکسید تیتانیوم و اثر بازدارندگی نانورس مونت‌موریلونیت در برابر عبور گازها، خصوصیات فیلم‌های تولیدی ازجمله خواص فیزیکی، مکانیکی و نوری مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از آگار و گلیسرول (به‌عنوان پلاستیسایزر) (مِرک)، ژلاتین ماهیان سردابی (سیگما آلدریچ[3])، نانو دی‌اکسید تیتانیوم (فاز روتایل[4] در اندازه 10 تا 15 نانومتر) (تکنان[5]) و نانوذرات رس (مونت‌موریلونیت) (شرکت Southern Clay[6]، آمریکا) استفاده گردید.

آماده‌سازی محلول فیلم‌ها

در مرحله اول، برای تهیه محلول آگار 1/5 درصد وزنی- حجمی، ابتدا 1/5 گرم پودر آگار در 100 میلی لیتر آب‌مقطر به مدت 30 دقیقه در دمای 95 درجه سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی ترکیب شد. سپس میزان 33 درصد وزن آگار، گلیسرول به‌عنوان پلاستی‌سایزر فیلم ها به محلول آگار اضافه و به مدت 10 دقیقه با همان دما تحت عمل هم زدن شدید قرار گرفت. در ادامه جهت تهیه فیلم آگار تک لایه، 7 گرم از محلول فیلم به درون پلیت‌های پلاستیکی با قطر 8 سانتی‌متر ریخته شد (به‌منظور آزمون مکانیکال از پلیت 15 سانتی‌متر استفاده شد) و نمونه‌ها به‌منظور نیمه‌خشک شدن به مدت 2 ساعت درون آون با دمای 45 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در مرحله دوم، محلول ژلاتین3 درصد وزن- حجمی به مدت 30 دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هیدراته شد پس از هیدراته شدن، محلول ژلاتین به مدت 30 دقیقه در دمای 55 درجه سانتی‌گراد (مو و همکاران، 2012)، روی همزن مغناطیسی آماده‌سازی گردید.

نانو دی‌اکسید تیتانیوم با نسبت 2 درصد وزن ژلاتین در 10 میلی‌لیتر آب مقطر و نانوذرات رس با نسبت های 3، 5 و 10 درصد وزن ژلاتین در 10 میلی‌لیتر آب مقطر، به مدت 24 ساعت به کمک همزن مغناطیسی با سرعت بالا پراکنده گردید و با اضافه کردن نانو ذرات TiO_2 و رس به محلول ژلاتین، به‌منظور پراکنده شدن بهتر نانو ذرات در داخل محلول، به مدت 30 دقیقه التراسوند شد (ژوو و همکاران، 2009). هم زدن شدید تا 1 ساعت ادامه داده شد سپس میزان 33 درصد وزن ژلاتین، گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده به محلول فیلم اضافه گردید. به منظور حباب زدایی محلول ژلاتین-TiO_2-رس از پمپ خلأ استفاده شد سپس مقدار 5 گرم محلول ژلاتین-نانو دی‌اکسید تیتانیوم-رس آماده‌شده به داخل پلیت حاوی آگار نیمه خشک شده اضافه شد تا تشکیل فیلم دولایه بدهد (ارنسیبیا و همکاران، 2014). در ادامه به‌منظور خشک شدن کامل، فیلم‌های تولیدی به مدت 22 ساعت در انکوباتور یخچال دار با دمای 25 درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از خشک شدن فیلم‌ها، آن‌ها را از

1. Montmorillonite
2. Rhodophyceae

3. Sigma-Aldrich
4. Rutile phase
5. TECNAN
6. Southern Clay Products, USA

پلیت ها جدا کرده و فـیلم هـای آماده جهت انجام تست‌های مربوطه، درون کیسه‌های پلی‌اتیلنی نگهداری شدند (اجاق و همکاران، 2010).

اندازه‌گیری ضخامت

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از ریزسنج دیجیتالی (با دقـت 0/001 میلی‌متر، Mitutoyo، ژاپـن) اسـتفاده شـد. انـدازه‌گیـری‌هـا به‌صورت تصادفی در پنج نقطـه از هـر نمونـه تکـرار شـد. میـانگین ضخامت این نقاط برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها استفاده گردید. از طرفی برای آزمون‌های درصد رطوبت، مکانیکـال و نفوذپذیری در برابر بخارآب از مشروط کردن نمونه‌هـا اسـتفاده شـد. به‌طوری‌که نمونه‌ها قبل از انجام آزمون در دسیکاتور حـاوی نیتـرات منیزیم (برای ایجاد رطوبت نسبی 53 درصـد) و در دمـای 25 درجـه سانتی‌گراد به مدت 48 ساعت نگهداری شدند.

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به‌منظور بررسی ساختار نمونه فیلم‌های تولیدی از میکروسـکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30, TheNetherlands) استفاده شد. ابتدا فیلم‌ها در ابعاد بسیار کوچک بریده شده و سپس به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه‌ها در یـک دسـتگاه پوشش‌دهنده/ پاشنده طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های مختلف انجام گرفت.

درصد رطوبت (MC)

ابتدا نمونه‌های فیلم به شکل مربع به ابعاد 2/5×2/5 سـانتی‌متـر بریده‌شده و در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (برای ایجـاد رطوبـت نسبی 53%) و در دمای 25 درجه سـانتی‌گـراد بـه مـدت 48 سـاعت نگهداری شدند. در ادامه نمونه‌ها توزین و داخل پلیت‌هـای شیشـه‌ای قـــــرار داده شـــــد سپس به مدت 24 ساعت در دمای 105 درجه سـانتی‌گـراد خشک گردید. نمونه همراه با پلیت پـس از ایـن مدت خـارج‌شـده و پس از سرد شدن در دسیکاتور مجـدداً توزین گردید. محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطـه‌ی زیر محاسبه گردید (اجاق و همکاران، 2010).

(1) 100×(وزن نمونه فیلم مرطوب/ (وزن نمونه فیلم خشک شده - وزن نمونه فیلم مرطوب)) = رطوبت (%)

سنجش حلالیت در آب (WS)

برای به‌دسـت آوردن وزن اولیـه ثابـت، ابتـدا نمونـه‌هـای فـیلم (2/5×2/5 سانتی‌متر) در آون با دمای 105 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت خشک شد. سپس نمونه‌هـای خشـک‌شـده بـه مـدت 24 ساعت درون ظـروف حـاوی 50 میلـی‌لیتـر آب مقطـر قـرار گرفـت. بعدازاین مدت نمونه‌ها را به‌وسیله کاغذ صافی از آب جدا کرده و پس از خشک‌کردن در آون 105 درجه سانتی‌گراد بـه مـدت 24 سـاعت، توزین شدند. میزان حلالیت نمونه‌های فـیلم در آب از روی تغییـرات وزن فیلم بعد از غوطه‌وری در آب نسبت به وزن اولیه نمونه‌هـا و بـا توجه به رابطه زیر محاسبه گردید:

(2) 100× (وزن ماده خشک اولیه/ (وزن فـیلم خشـک پس از غوطه‌وری –وزن ماده خشک اولیه)) = درصد حلالیت

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری در برابر بخارآب (WVP)

برای محاسبه نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخـارآب از روش-E96 95 ASTM (1995) اسـتفاده شـد بـرای انجـام ایـن آزمـون از فنجان‌های شیشه‌ای با قطر 30 میلـی‌متـر اسـتفاده شـد. درون ایـن فنجان‌ها به مقدار 10 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و سطح فنجان به‌وسیله نمونه فیلم کاملاً سالم مسدود و لبه‌ها با اسـتفاده از پـارافین درزبندی شد. سپس فنجان‌های حاوی نمونـه فـیلم درون دسـیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار داده شد. در دمای 25 درجه سانتی‌گراد اختلاف رطوبت نسبی در دو سمت فیلم، فشار بخاری معادل بـا $2/337×10^3$ پاسکال ایجاد می‌کند. نمونه‌ها هر 8 ساعت یـک‌بـار تـوزین شـده و تغییرات وزن فنجان‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت 0/0001 گرم اندازه‌گیری شد. منحنی تغییرات رسم و شیب هـر خط رسم شده به‌وسیله رگرسیون (R^2=0/999) محاسبه گردید. نـرخ انتقال بخارآب (WVTR) از تقسیم شیب‌خط کشیده شده بـر سـطح فیلم (A) به‌دست می‌آید.

(3) WVTR= شیب‌خط /سطح فیلم

با ضرب کردن نرخ انتقال بخارآب در میانگین ضخامت فیلم (L) و تقسیم‌بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون فنجان‌ها و رطوبت نسبی دسیکاتور (ΔP)، نفوذپذیری در برابر بخارآب (WVP) به دست می‌آید.

$$WVP= (WVTR \times L) / \Delta P \qquad (4)$$

اندازه‌گیری جذب آب

برای رسم منحنی جذب آب نمونه‌های فیلم، از روش لاورگنـا و همکاران (2010) استفاده شد. ابتدا نمونـه‌هـای فـیلم بـه ابعـاد 2×2 سانتی‌متر مربع برش داده شد و بـه مـدت 24 سـاعت در دسـیکاتور حاوی سیلیکاژل نگهداری شد. در ادامه با توزین نمونه‌هـا بـه‌وسـیله ترازوی دیجیتال با دقت 0/0001 گرم، وزن خشک اولیه نمونه‌ها بـه دست آمد. سپس نمونه در ظروف درب دار حـاوی 30 میلـی‌لیتـر آب مقطر (pH= 7) و در دمای اتاق غوطه ور شد. به‌منظور تعیین میـزان جذب، نمونه‌ها را در زمان‌های معین از ظرف‌ها خارج کرده و پـس از خشک‌کردن به‌وسیله دستمال‌کاغذی، مجدداً نمونه‌ها تـوزین شـده و

سپس به درون ظرف بازگردانده می‌شد (توزین نمونه تا زمان رسیدن به تعادل رطوبتی ادامه پیدا کرد). میزان رطوبت فیلم نسبت به زمـان به‌وسیله فرمول زیر محاسبه شد:

(5) 100× (وزن خشک اولیه فیلم/ (وزن فیلم خشک اولیه– وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری)) = درصد جذب رطوب

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

اندازه‌گیری میزان مقاومـت کششـی (TS[1]) و کـرنش تـا نقطـه شکست (E%[2]) فیلم‌ها بـا اسـتفاده از دسـتگاه اینسـتران (Instron (Universal Testing Machine - A1 700, Gotech, Taiwan با استفاده از استاندارد ASTM D882-02 (2002) اندازه‌گیـری شـد. ابتدا نمونه‌های فیلم به شکل مستطیل به ابعاد 10× 2/5 سـانتی‌متـر مربع بریده‌شده و در دسیکاتور حاوی نیتـرات منیـزیم (بـرای ایجـاد رطوبت نسبی 53%) و در دمای 25 درجه سـانتی‌گـراد بـه مـدت 48 ساعت نگهداری شدند. سپس نمونـه‌هـا بـین دو فـک دسـتگاه قـرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب برابر 50 میلی‌متر و 50 میلی‌متر/دقیقه تعیین و داده‌ها توسط کامپیوتر ثبت گردید. مقاومت کششی فیلم‌ها از رابطه زیر محاسبه گردید:

(6) (ضخامت فیلم× عرض فیلم) / حداکثر نیرو در لحظـه پـاره شدن = مقاومت کششی

اندازه‌گیری رنگ

جهـت تعیـین رنـگ فـیلم‌هـا از دسـتگاه رنـگ سـنج (BYK Gardner, USA) استفاده گردید. ابتـدا نمونـه‌هـای فـیلم بـر روی صفحه استاندارد سفید (L^*= 94/63، a^*= -0/88، b^*= 0/65) قـرار داده شـدند. سـپس پارامترهـای رنـگ از قبیـل L^* (روشـنایی)، a^* (قرمزی-سبزی) و b^* (آبی-زردی) برای هر نمونه با 5 تکرار و با در نظر گرفتن 5 نقطه به‌صورت تصادفی در هر تکرار به‌وسـیله دسـتگاه رنگ‌سنج قرائت شد. ΔE (اختلاف رنگ کل)، بـه‌وسـیله فرمـول (7) محاسبه شد.

$$\Delta \mathbf{E} = \sqrt{(\Delta \mathbf{L}^*)^2 + (\Delta \mathbf{a}^*)^2 + (\Delta \mathbf{b}^*)^2} \qquad (7)$$

ارزیابی خواص نوری

طیف عبور نور از نمونه‌های فیلم در طـول‌مـوج‌هـای 800-200 نـانومتر بـه‌وسـیله دسـتگاه اسـپکتروفتومتر (Lambda 25, PerkineElmer, Fremont, CA, USA) در 5 تکـرار انـدازه‌گیـری شد. ابتدا دستگاه به‌وسیله سلول خالی کالیبره شد. سپس نمونـه‌هـای برش داده‌شده (4×0/9 سانتی‌متـر) را درون سـل چسـبانده و سـپس داخل دستگاه اسپکتروفتومتری قرار داده شـد و عـدد قرائـت گردیـد. همچنین به‌منظور محاسبه میزان کدورت فیلم‌ها از رابطه زیر استفاده گردید.

(8) ضخامت فیلم (میلی‌متر)/ میزان جذب در 600 نانومتر= کدورت

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

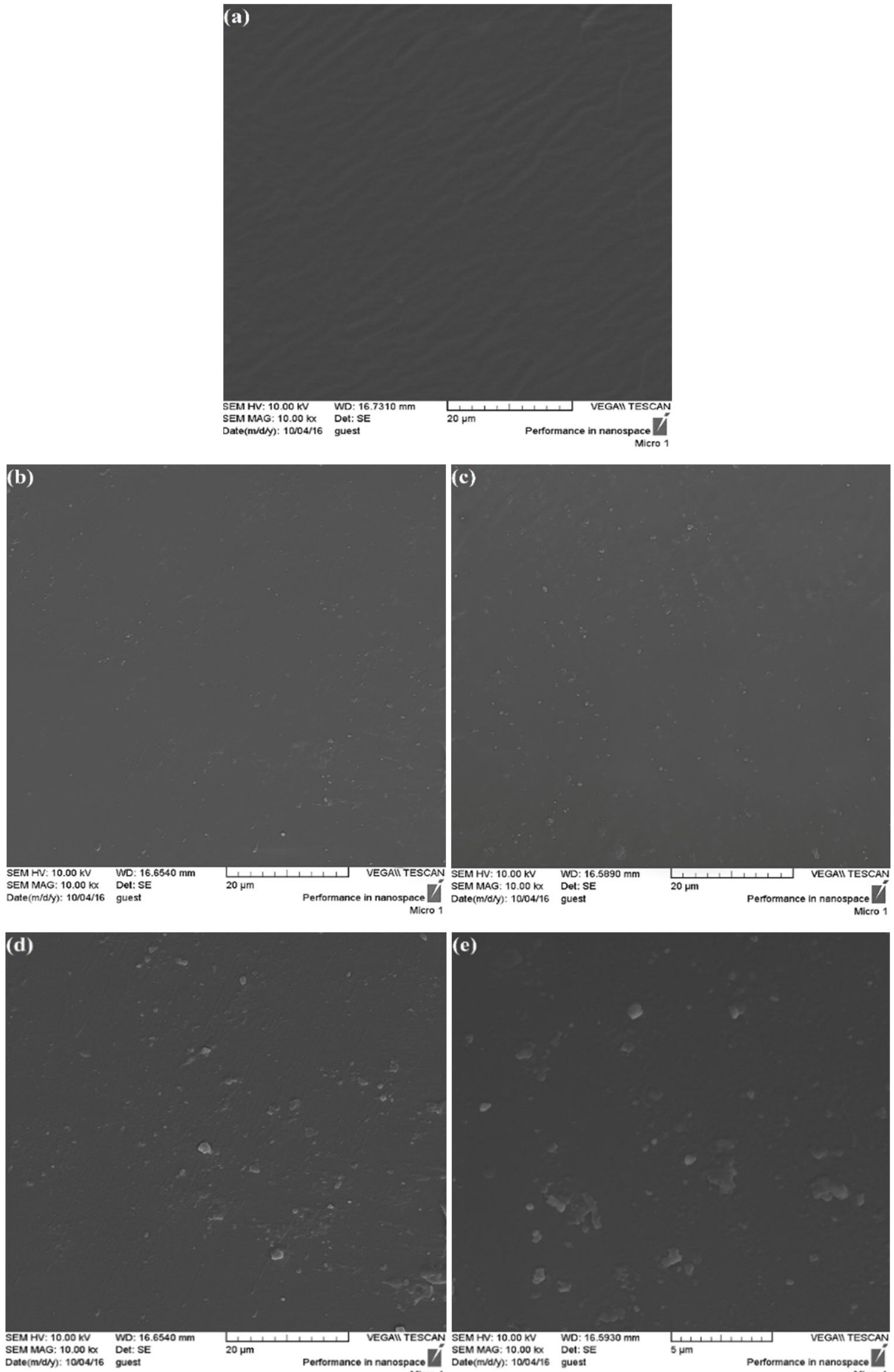
تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسـخه 20 انجام شد. ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها بـا اسـتفاده از آزمـون Kolomogorav-Smirnov و سـپس همگنـی واریـانس داده‌هـا بـا آزمون لون[3] انجام گردید. جهت تعیین اختلاف بـین تیمارهـا از روش آنالیز یک‌طرفـه[4] در قالـب طـرح کـاملاً تصـادفی و بـرای مقایسـه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شـد. سـطح معنـی‌داری در مـورد تمامی فاکتورها $p<0/05$ در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت‌شناسی فیلم‌ها یکی از ویژگی‌های مهم در تعیین بسیاری از خواص (همگنی و ویژگی‌های سطح فـیلم) در بیـوفیلم‌هـا مـی‌باشـد (چانگ و همکاران، 2010). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فیلم دولایه آگار/ژلاتین شاهد و سـطح فـیلم آگـار/ ژلاتـین-TiO_2 حـاوی 3، 5 و 10 درصـد نـانو ذرات رس در شـکل 1 نشـان داده‌شده است. مشاهدات حاکی از آن است که سطح فیلم‌های تولیدی صاف، همگن و بدون هیچ‌گونه ترک‌خوردگی و منفذ می‌باشد. در فیلم دولایه حـاوی 2% TiO_2 (b) و 2% TiO_2-3% نـانو رس(c)، توزیـع یکنواختی از نانو ذرات TiO_2 و TiO_2-رس بر روی سطح فیلم دولایه آگار/ژلاتین مشاهده شد. به‌طوری‌که نـانو ذرات TiO_2 پراکنـده‌شـده روی سطح فیلم دولایه b و c بـه‌ترتیـب 49 و 51 نـانومتر مشـاهده شدند. در مقابل، با افزایش غلظت نانو ذرات رس، به دلیل تجمع نانو ذرات، اندازه نانو ذرات TiO_2 افزایش‌یافتـه و در فـیلم دولایـه d و e به‌ترتیب به 58 و 70 نانومتر رسیده است که این امر موجـب کـاهش همگنی سطح فیلم حاوی 5 درصد و به‌ویژه 10 درصد نانورس شد (d و e). دلیل افزایش اندازه نانو ذرات ممکن است درنتیجه سطح انرژی بالای نانو ذرات TiO_2 لـی و همکـاران (2011)؛ ژلفـی و همکـاران (2014) و افزایش ویسکوزیته پلیمر در نتیجه افزایش غلظت نانوذرات رس باشد (آلبوفتیله و همکاران، 2013).

1 Tensile strength
2 Elongation
3 Leven
4 one way ANOVA



شکل 1- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح فیلم دولایه آگار/ژلاتین(a)، آگار/ ژلاتین حاوی 2 درصد دی اکسید تیتانیوم (b) و سطح فیلم دولایه آگار/ ژلاتین-2% دی اکسید تیتانیوم حاوی 3 درصد (c)، 5 درصد (d) و 10 درصد (e) نانو ذرات رس.

ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم

خواص فیزیکی فیلم‌ها (رطوبت، میزان حلالیت، نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP) و جذب آب)

نتایج مربوط به درصد رطوبت و درصد حلالیت در آب فیلم‌های تولیدی آگار/ ژلاتین در جدول 1 گزارش شده است. با افزودن 2% نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، میزان رطوبت موجود در فیلم‌های تولیدی افزایش پیداکرده است به‌طوری که مقدار رطوبت در فیلم شاهد از 13/06درصد به 15/71 درصد در فیلم دولایه حاوی 2 درصد نانو TiO_2 رسید. که دلیل آن ممکن است به خاطر خاصیت آبدوستی نانو ذرات TiO_2 در فیلم تولیدی باشد (اولیایی و همکاران، 2016). در حالی‌که با اضافه کردن درصدهای مختلف نانورس (3، 5 و 10 درصد) به فیلم دولایه حاوی 2 درصد TiO_2، میزان رطوبت فیلم‌های تولیدی نسبت به فیلم آگار/ ژلاتین حاوی 2 درصد دی‌اکسید تیتانیوم به‌طور معنی‌داری کاهش یافت ($p<0/05$). که دلیل آن ممکن است به خاطر افزایش برهم‌کنش بین زنجیره پلیمر (ژلاتین) و نانورس اضافه شده به آن و به دنبال آن کاهش گروه هیدروکسیل باشد (عبدالهی و همکاران، 2013). به‌طوری که ممکن است افزودن نانوذرات رس باعث تشکیل پیوند قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل بیوپلیمر و نانورس شده باشد (عبدالهی و همکاران، 2013). با این‌حال، اختلاف معنی داری بین فیلم‌های حاوی درصدهای 5 و 10 درصد نانورس مشاهده نشد ($p>0/05$).

حلالیت ازجمله ویژگی‌های مهم در فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر است که می‌تواند تعیین‌کننده میزان مقاومت فیلم نسبت به آب، به‌خصوص در محیط‌های حاوی رطوبت مثل مواد غذایی گوشتی باشد (بورتوم و چینان ، 2008). نتایج نشان می دهد که اضافه نمودن 2 درصد نانو ذرات TiO_2 به فیلم دولایه آگار/ ژلاتین باعث افزایش معنی‌دار حلالیت فیلم تولیدی (36/49 درصد) نسبت به فیلم آگار/ژلاتین شاهد (31/41 درصد) شد($p<0/05$) که احتمال دارد به دلیل عدم برهمکنش بین TiO_2 و ژلاتین و خاصیت آبدوستی کم نانوذرات TiO_2 باشد (اولیایی و همکاران، 2016). درحالی‌که اضافه کردن درصدهای مختلف نانورس به فیلم دولایه-2% TiO_2 موجب کاهش معنی‌دار میزان حلالیت در فیلم‌های تولیدی شد که احتمال دارد به دلیل نسبت منظر بالای نانوذرات رس، تعداد برهمکنش‌های بین نانوذرات رس و زنجیرهای پلیمری افزایش یافته و منجر به استحکام بیشتر فیلم‌های حاوی نانوذرات رس در برابر حلالیت در آب شده باشد (ریم، 2011).

جدول 1- خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم دولایه-2% TiO_2 حاوی درصدهای مختلف نانو ذرات رس.

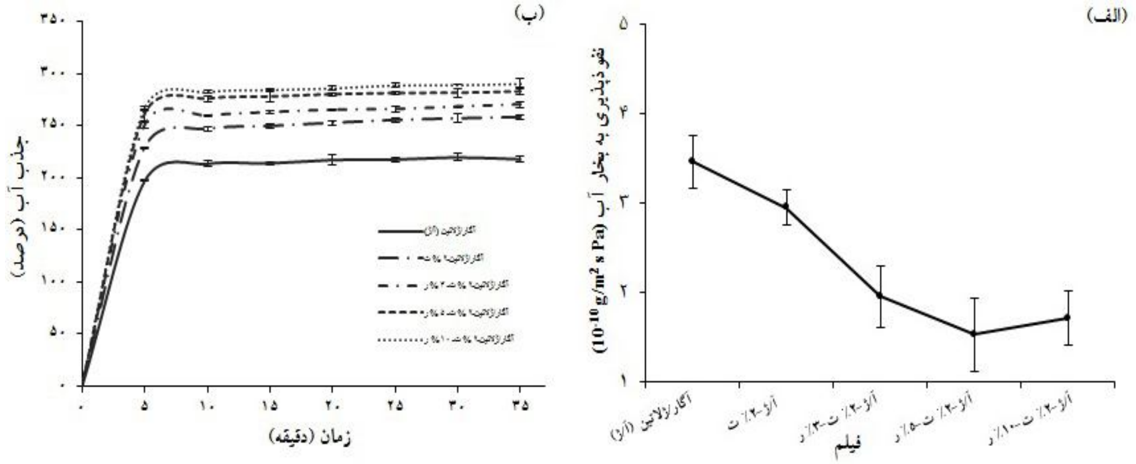
فیلم	غلظت (٪)		ضخامت (μm)	رطوبت (٪)	حلالیت (٪)	مقاومت کششی(MPa)	افزایش طول (٪)
	TiO_2	MMT					
آگار/ژلاتین	0	0	81/67±0/00[c]	13/06±0/02[c]	31/41±0/11[c]	11/55±0/07[d]	48/19±0/16[a]
آگار/ژلاتین	2	0	81/71±0/01[c]	15/71±0/13[a]	36/49±0/12[a]	12/86±0/05[c]	41/77±0/13[b]
آگار/ژلاتین	2	3	82/11±0/01[b]	14/41±0/40[b]	33/24±0/10[b]	18/43±0/50[b]	37/55±0/10[c]
آگار/ژلاتین	2	5	82/14±0/02[b]	12/03±0/04[d]	26/09±0/16[d]	20/54±0/36[a]	31/49±0/01[d]
آگار/ژلاتین	2	10	82/85±0/01[a]	12/32±0/15[d]	21/49±0/41[e]	18/02±0/94[b]	28/90±0/11[e]

حروف غیرمشابه در هر ستون، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار ($p<0/05$) بین تیمارها می‌باشد.

نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP) یکی از مهم ترین خواص عملکردی فیلم ها برای بسته بندی مواد غذایی است (جانگ و همکاران، 2010)؛ بنابراین فیلم‌هایی که کمترین میزان WVP رادارند باعث کاهش جابجایی رطوبت بین محیط اطراف و مواد غذایی بسته‌بندی‌شده و به دنبال آن باعث حفظ کیفیت مواد غذایی می‌شوند (گونتارد و همکاران، 1992). میزان نفوذپذیری فیلم دولایه حاوی درصدهای مختلف نانو رس در شکل 2 (الف) مشاهده می شود. نتایج نشان می‌دهد که افزودن 2 درصد نانو TiO_2 به فیلم دولایه آگار/ژلاتین باعث کاهش میزان نفوذپذیری آن نسبت به بخارآب می‌شود به‌طوری‌که میزان نفوذپذیری به بخاراب در فیلم دولایه آگار/ژلاتین شاهد از 3/46 (10^{-10} × $^{-1}$پاسکال × $^{-1}$متر $^{-1}$ثانیه گرم) به 2/95 (10^{-10} × $^{-1}$پاسکال × $^{-1}$متر $^{-1}$ثانیه گرم) در فیلم حاوی 2 درصد نانو TiO_2، کاهش پیدا کرد. نتایج حاکی از آن است که افزایش غلظت نانو رس در فیلم دولایه باعث کاهش معنی‌داری در مقدار WVP گردید ($p<0/05$) که با نتایج پِردا و همکاران (2011) همخوانی داشت. کاهش مقدار WVP در تحقیق حاضر می تواند به دلیل فضای پرپیچ و خم ایجاد شده در اثر نانو ذرات رس (با افزایش غلظت این نانوذره) و به دنبال آن بسته شدن مسیرهای ریز موجود در فیلم‌ها در اثر افزایش اندازه نانوذرات به‌ویژه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باشد (ریم، 2011).

نتایج مربوط به میزان جذب آب در فیلم‌های دولایه شاهد و فیلم دولایه حاوی 2 درصد TiO_2 با غلظت‌های مختلف نانورس پس از 35 دقیقه غوطه‌وری در آب در شکل 2 (ب) نشان داده شده است. منحنی جذب آب نشان داد که در 7-5 دقیقه اول، فیلم از نظر جذب رطوبت

به حالت اشباع رسیده است. با توجه به نتایج، افزودن 2 درصد نانو TiO_2 موجب افزایش معنی‌دار جذب آب نسبت به تیمار شاهد شد($p<0/05$). به‌طوری که در دقیقه 35 میزان جذب آب از 217/70 درصد برای فیلم دولایه شاهد به 257/76 درصد برای فیلم دولایه حاوی 2 درصد نانو TiO_2 افزایش یافت که دلیل آن ممکن است به خاطر ماهیت آب‌دوستی نانو ذرات TiO_2 باشد (اولیایی و همکاران، 2016). با این حال اضافه کردن غلظت‌های مختلف نانورس به فیلم دولایه-2% نانورس باعث افزایش معنی‌دار جذب آب در فیلم‌های تولیدی شد. به طوری‌که بیشترین میزان جذب آب در بین تیمارها، در فیلم حاوی 10% نانو رس مشاهده شد که دلیل آن می‌تواند در نتیجه افزایش خاصیت آبدوستی به دنبال افزایش غلظت نانوذرات رس باشد (عبدالهی و همکاران، 2013).



شکل2- منحنی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (الف) و جذب آب (ب) فیلم دولایه آگار/ژلاتین (آ/ژ)، آگار/ژلاتین -2% دی اکسید تیتانیوم (آ/ژ -2% ت)، آگار/ژلاتین -2% دی اکسید تیتانیوم -3% رس(آ/ژ -2%ت -3% ر)، آگار/ژلاتین -2% دی اکسید تیتانیوم -5% رس(آ/ژ -2%ت -5% ر)، آگار/ژلاتین -2% دی اکسید تیتانیوم -10% رس(آ/ژ -2%ت -10% ر).

خواص مکانیکی فیلم‌ها (مقاومت کششی و درصد افزایش طول)

در جدول 1 مقادیر ضخامت، مقاومت کششی و درصد افزایش طول در لحظه پاره شدن فیلم های تولیدی نشان داده شده است. با اضافه نمودن 2 درصد TiO_2 به ژلاتین از فیلم دولایه آگار/ژلاتین، ضخامت فیلم تولیدی افزایش پیداکرد. ولی این افزایش ضخامت معنی‌دار نبود ($p>0/05$). از طرفی افزودن غلظت‌های مختلف نانورس نیز باعث افزایش معنی دار ضخامت فیلم های تولیدی شد به‌طوریکه ضخامت فیلم تولیدی در غلظت 10 درصد نانورس به 82/75 میکرومتر در مقایسه با فیلم آگار/ ژلاتین شاهد با ضخامت 81/67 میکرومتر رسید ($p<0/05$) که ممکن است به دلیل افزایش اندازه نانو ذرات TiO_2 و رس درنتیجه افزایش غلظت نانو ذرات رس در بستر ژلاتین باشد.

با افزودن 2 درصد نانو TiO_2 به فیلم دولایه آگار/ ژلاتین، میزان مقاومت کششی به‌طور معنی‌داری از 11/55 به 12/86 مگا پاسکال افزایش یافت ($p<0/05$). که نشان دهنده اثر تقویت کننده نانو ذرات TiO_2 در بستر ژلاتین است. بهبود مقاومت کششی در این غلظت می‌تواند متأثر از پراکنده شدن یکنواخت نانو ذرات TiO_2 در ماتریکس ژلاتین و برهم کنش برخی از آمینواسیدهای خاص موجود در ژلاتین ازجمله گروه های سولفیدریل و کربوکسیلیک با نانو ذرات TiO_2 باشد (ژوو و همکاران، 2009). درحالی‌که درصد افزایش طول به‌طور معنی‌داری از 19/ 48 به 41/77 درصد کاهش یافت (جدول 1). همچنین با افزودن غلظت های 3 و 5 درصد رس مقاومت کششی فیلم ها افزایش یافت که ممکن است به دلیل توزیع همگن نانو ذرات رس در ژلاتین باشد به‌طوریکه نانورس در این غلظت‌ها به‌عنوان یک پرکننده موجب تقویت خواص پلیمر می‌شود (آزردو، 2009). با این‌حال با افزایش غلظت نانو رس تا 10 درصد از مقاومت کششی فیلم تولیدی کاسته شد که دلیل آن ممکن است به خاطر تجمع نانوذرات رس و TiO_2 و آسیب دیدن ساختار فیلم در این غلظت از نانورس باشد. همچنین درصد افزایش طول فیلم تولیدی با افزودن نانو ذرات TiO_2 و نانورس به شکل معنی‌داری کاهش یافت ($p<0/05$) که ممکن است به خاطر خاصیت ضد نرم‌کنندگی نانو TiO_2 و ماهیت سخت نانورس و TiO_2 در فیلم آگار/ ژلاتین باشد که با تحقیقات صورت گرفته توسط لی و همکاران (2011) مطابقت دارد؛ بنابراین احتمال دارد با تغییر نوع یا افزایش در مقدار مواد نرم کننده در فیلم همزمان با افزایش غلظت نانورس بتوان خواص مکانیکی فیلم تولیدی را بهبود بخشید (آلبوفتیله و همکاران، 2013).

ویژگی‌های سطحی، عبور نور و کدورت فیلم‌ها

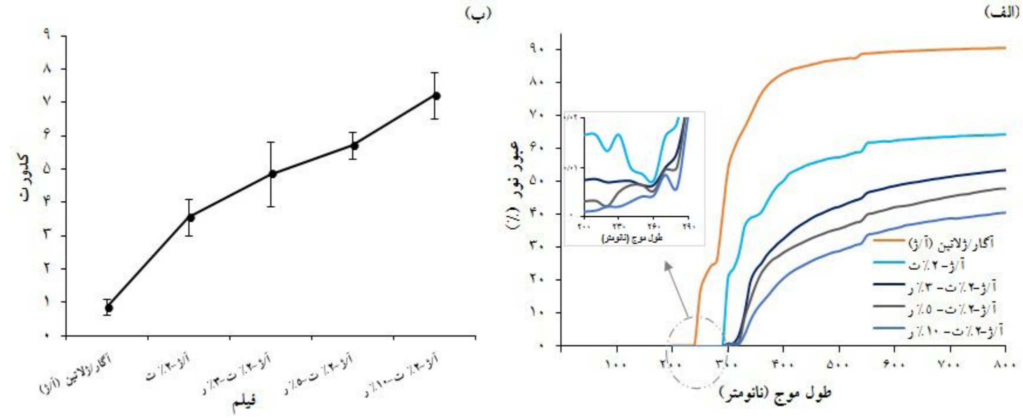
اثر افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم-رس بر روی شاخص‌های رنگ L^*، a^* و b^* اختلاف رنگ نمونه‌ها (ΔE) و شاخص سفیدی (WI) فیلم تولیدی در جدول 2 گزارش‌شده است. رنگ فیلم به دلیل تأثیر مستقیم بر ظاهر محصولات بسته‌بندی‌شده و مقبولیت محصول نزد مشتری از اهمیت بالایی برخوردار است (بورتووم ، 2008). نتایج حاصل نشان داد که افزودن نانو ذرات TiO_2 به فیلم دولایه موجب کاهش معنی‌دار در شاخص‌های a^* و ΔE و افزایش معنی‌دار در شاخص‌های L^*، b^* و WI فیلم‌های تولیدی شد (جدول 2). در توضیح این رویداد می‌توان بیان داشت که ماهیت سفیدرنگ نانو ذرات TiO_2 عامل اصلی در تغییر رنگ فیلم تولیدی می‌باشد. ژُلفی و همکاران (2014) نتایج مشابهی را درباره اثر نانو ذرات TiO_2 بر فیلم‌های کفیران-پروتئین آب‌پنیر غنی‌شده با TiO_2، گزارش کردند. از طرفی اضافه کردن نانورس به فیلم دولایه-2% TiO_2 باعث کاهش معنی‌دار شاخص سفیدی و a^* و افزایش معنی‌دار شاخص ΔE و b^* شد ($p<0/05$) که با نتایج ریم و وانگ (2014) پیرامون اضافه کردن نانوذرات رس به فیلم کاراگینان مطابقت دارد.

جدول 2- شاخص‌های مربوط به رنگ فیلم دولایه آگار/ژلاتین، آگار/ژلاتین حاوی 2 درصد TiO_2 وآگار/ژلاتین-2% TiO_2 حاوی درصدهای مختلف نانو ذرات رس.

فیلم	غلظت (٪)		L^*	a^*	b^*	ΔE	WI
	TiO_2	MMT					
آگار/ژلاتین	0	0	93/09±0/17^{d}	2/51±0/48^{a}	-0/31±0/45^{e}	3/95±0/09^{ab}	92/64±1/15^{c}
آگار/ژلاتین	2	0	95/60±0/90^{a}	2/03±0/20^{a}	0/13±0/66^{d}	3/02±0/21^{b}	95/15±0/08^{a}
آگار/ژلاتین	2	3	95/36±0/61^{ab}	1/85±0/05^{a}	0/70±0/01^{c}	3/58±0/07^{b}	94/15±0/71^{b}
آگار/ژلاتین	2	5	95/01±0/78^{b}	1/81±0/26^{a}	1/30±1/03^{b}	4/54±0/01^{ab}	90/53±0/20^{d}
آگار/ژلاتین	2	10	94/19±1/41^{c}	1/61±0/10^{a}	1/81±0/35^{a}	6/92±0/37^{a}	88/06±0/91^{e}

حروف غیرمشابه در هر ستون، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار ($p<0/05$) بین تیمارها می‌باشد.

مقادیر نفوذپذیری فیلم‌های دولایه تولیدی نسبت به نور در طول‌موج‌های 800-200 نانومتر و همچنین کدورت فیلم‌های تولیدی در شکل 3 نشان داده‌شده است. نتایج حاکی از آن است که افزودن نانوذرات TiO_2 به فیلم ژلاتین از فیلم دولایه آگار/ ژلاتین به‌طور معنی‌داری منجر به کاهش عبور نور به‌ویژه در ناحیه فرابنفش می‌شود ($p<0/05$). همچنین اضافه کردن غلظت‌های مختلف نانورس باعث کاهش عبور نور هم در ناحیه مرئی و هم در ناحیه فرابنفش شد به‌طوری‌که کمترین میزان عبور نور، برای فیلم دولایه-2% TiO_2 حاوی 10 درصد نانورس بود. بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط ژُلفی و همکاران (2014)، نانو ذرات TiO_2 به دلیل ماهیت فلزی و ایجاد محلول سفیدرنگ در هنگام آماده‌سازی فیلم که باعث افزایش کدورت فیلم تولیدی می‌شود مسئول جلوگیری از عبور نور به‌ویژه در ناحیه فرابنفش است. از طرفی آمینواسیدهای آروماتیک موجود در ژلاتین از فیلم دولایه، ممکن است مسئول جذب بخشی از نور فرابنفش در این فیلم‌های تولیدی باشد. نتایج به‌دست‌آمده پیشنهاد می‌کند که فیلم دولایه آگار/ ژلاتین حاوی درصدهای بالای نانو TiO_2 به دلیل خاصیت محافظت‌کنندگی بالایی که در برابر نور فرابنفش دارد توانایی به عقب انداختن اکسیداسیون چربی‌ها در محصولات غذایی بسته‌بندی‌شده حساس به نور را دارد. از طرفی اضافه نمودن نانوذرات رس به فیلم دولایه باعث افزایش کدورت فیلم تولیدی شد که دلیل آن ممکن است به خاطر ماهیت رنگ نانوذرات رس و یا حل نشدن کامل نانوذرات غیرآلی رس در غلظت بالاتر در ماتریس ژلاتین باشد (عبدالهی و همکاران، 2013). همچنین با افزایش مقدار نانوذرات رس تا سطح 10 درصد، کدورت فیلم‌های تولیدی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت ($p<0/05$)؛ به‌طوری‌که میزان کدورت در فیلم دولایه شاهد و فیلم دولایه-2% TiO_2 حاوی 10 درصد نانورس به‌ترتیب 0/83 و 7/19 مشاهده شد. شفافیت فیلم‌ها به دلیل داشتن رابطه مستقیم با ظاهر محصول، ازجمله ویژگی‌های مهم بسته‌بندی مواد غذایی محسوب می‌شود (چن و همکاران، 2010). هر چه شفافیت فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر بیشتر و به پلیمرهای سنتزی نزدیک‌تر باشد، پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته‌بندی افزایش می‌یابد. از طرفی شفافیت فیلم‌ها می‌تواند بر سرعت اکسیداسیون چربی‌ها و درنهایت کیفیت محصول بسته‌بندی‌شده تأثیرگذار باشد (رائو و همکاران، 2010). با توجه به شکل 3 (ب) کدورت فیلم دولایه با افزودن نانو TiO_2 افزایش معنی‌داری داشت و دلیل آن ممکن است به خاطر رنگ سفید نانو ذرات TiO_2 باشد. در صورتیکه اضافه نمودن غلظت‌های مختلف نانوذرات رس باعث افزایش معنی‌دار کدورت فیلم تولیدی شد ($p<0/05$). که دلیل آن حل نشدن کامل نانوذرات رس در ماتریس ژلاتین و بروز خاصیت خودتجمعی به‌ویژه در غلظت 10 درصدی نانوذرات رس می‌باشد (آلبوفِتیله و همکاران، 2013).



شکل 3- میزان عبور نور (الف) و کدورت (ب) فیلم دولایه آگار/ژلاتین (آ/ژ)، آگار/ژلاتین-2% دی اکسید تیتانیوم (آ/ژ-2% ت)، آگار/ژلاتین-2% دی اکسید تیتانیوم -3% رس(آ/ژ-2%ت-3% ر)، آگار/ژلاتین-2% دی اکسید تیتانیوم -5% رس(آ/ژ-2%ت-5% ر)، آگار/ژلاتین-2% دی اکسید تیتانیوم -10% رس(آ/ژ-2%ت-10% ر).

نتیجه‌گیری

تحقیق حاضر نشان داد نـانوذرات TiO_2 در فـیلم دولایـه آگـار/ ژلاتین به دلیل ساختار کریستالی و باتوجه به ضـریب انکسـار بـالا، مقدار عبور نور به ویژه در ناحیه فرابنفش را بـه طـور قابـل تـوجهی کاهش داد. از طرفی، افزودن غلظت‌های مختلف نانوذرات MMT (3، 5 و 10%) به فیلم دولایه آگار/ ژلاتین حاوی 2 درصـد TiO_2 باعـث ایجاد تغییراتی در خواص فیزیکی و مکانیکی این فیلم دولایـه شـد. به‌طوری‌که افزودن 3 درصد نـانورس باعـث افـزایش معنـی‌داری در مقدار مقاومت کششی، جذب‌آب، کدورت، اختلاف رنگ کل و کاهش معنی‌داری درمیزان حلالیت، درصد ازدیاد طول، نفوذپذیری نسبت به بخارآب و میزان عبور نور به ویژه در ناحیه فرابنفش در مقایسه با فیلم شاهد شد. همچنین، با افزایش غلظت نانورس تا 10 درصد بر میـزان تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم دولایه افزوده شد. بر اساس نتاج بدست‌آمده می‌توان اظهار داشت که استفاده از نـانوذرات MMT در فیلم دولایه-2% TiO_2 به دلیل خاصـیت آبدوسـتی بـالا، باعـث افزایش میزان جذب‌آب و به دلیل ایجـاد مسـیرهای پـرپیچ و خـم و برهمکنش بین لایه‌های رس و ماتریکس ژلاتـین در فـیلم تولیـدی به‌ترتیب باعث کاهش نفوذپذیری در برابر گازها و کاهش رطوبت فیلم تولیدی شد. سطح 5% نانورس به‌عنوان سطح مناسب جهـت افـزودن به فیلم توصیه می‌شود چون خواص فیزیکی از جملـه نفوذپـذیری در برابر بخارآب، مقاومت کششی و خواص نوری بهتری (با درنظر گرفتن کدورت) نسبت به بقیه غلظت‌ها از خود نشان می‌دهد. بـا توجـه بـه نتایج این تحقیق می‌توان اظهار داشت که فیلم دولایه آگار/ ژلاتـین به دلیل قابلیت بالا در کاهش عبور نور به‌ویـژه در ناحیـه فـرابنفش (توسط نانوذرات تیتانیوم و رس) و خواص مقاومتی بالا در برابر عبور بخارآب و گازها (توسط نانو ذرات رس) پتانسیل استفاده به‌عنوان مواد بسته‌بندی دوستدار محیط‌زیست را دارا بـوده و مـی‌توانـد مانـدگاری موادغذایی حساس به نور و گازها را به مدت طولانی افزایش دهد.

منابع

Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Rezaei, M., and Behrooz, R. 2013. Comparing physico-mchanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids*, 32(2), 416-424.

Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., and Abdollahi, M. 2013. Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 26-33.

Arancibia, M., Giménez, B., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., and Montero, P. 2014. Release of cinnamon essential oil from polysaccharide bilayer films and its use for microbial growth inhibition in chilled shrimps. *LWT - Food Science and Technology*, 59(2, Part 1), 989-995.

Azeredo, H. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.

Bourtoom, T. and Chinnan, M. S. 2008. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT-Food Science and Technology*, 41(9): 1633-1641.

Chang, P. R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J., and Ma, X. 2010. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers,* 79(2), 301-305.

Chen, C. H., Kuo, W. S. and Lai, L. S. 2010b. Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films: Impact of surfactant lamination. *Food hydrocolloids*, *24*(2): 200-207.

Feng, X. X., Zhang, L. L., Chen, J. Y., Guo, Y. H., Zhang, H. P., and Jia, C. I. 2007. Preparation and characterization of novel nanocomposite films formed from silk fibroin and nano-TiO_2. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(2), 105-111.

Freile, P.Y., Madera, S.T., Robledo, D., Veleva, L., Quintana, P. and Azamar, J. A. 2007. Degradation of agar films in a humid tropical climate: thermal, mechanical morphological and structural changes. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2): 244-252.

Gómez-Guillén, M. C., M. Pérez-Mateos, J. Gómez-Estaca, E. López-Caballero, B. Giménez, and P. Montero. 2009. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science and Technology*, 20: 3-16.

Gontard, N., Guilbert, S., and Cuq, J.-L. 1992. Edible wheat gluten films-influence of the main process and environmental-conditions on thermal, amechnical and barrier properties. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 204, 217-AGFD.

Jang, S.-A., Lim, G.-O., and Song, K. B. 2010. Original article: use of nano-clay (Cloisite Na) improves tensile strength and vapour permeability in agar rich red algae (Gelidium corneum)-gelatin composite films. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(9), 1883-1888.

Kanmani, P., and Rhim, J. W. 2014. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. *International journal of biological macromolecules*, 68: 258-266.

Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P. and Buonocore, G. G. 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, *82*(2): 291-298.

Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G., and Leng, X. 2011. Fabrication and characterization of TiO_2/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1098-1104.

Mu, C., Guo, J., Li, X., Lin, W., and Li, D. 2012. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids*, 27(1): 22-29.

Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., and Hosseini, S. M. H. 2010. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, *122*(1), 161-166.

Oleyaei, S. A., Zahedi, Y., Ghanbarzadeh, B., and Moayedi, A. A. (2016). Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO_2 nanoparticles. International journal of biological macromolecules, 89, 256-264.

Pavlath, A. E., Gosset, C., Camirand, W. and Roberton, G. H. 1999. Ionomeric films of alginic acid. *Journal of Food Science*, 64: 61-63.

Pereda, M., Ponce, A. G., Marcovich, N. E., Ruseckaite, R. A. and Martucci, J. F. 2011. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, *25*(5): 1372-1381.

Rhim, J. W., and Ng, P. K. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4): 411-433.

Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., and Ng, P. K. W. 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54,* 5814–5822.

Shen, X. L., Wu, J. M., Chen, Y. and Zhao, G. 2010. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24: 285–290.

Vejdan, A., Ojagh, S. M., Adeli, A., and Abdollahi, M. 2016. Effect of TiO_2 nanoparticles on the physico-mechanical and ultraviolet light barrier properties of fish gelatin/agar bilayer film. *LWT - Food Science and Technology*, *71*, 88–95.

Zhou, J. J., Wang, S. Y. and Gunasekaran, S. 2009. Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO_2 nanoparticles. *Journal of Food Science*, *74*: 50-55.

Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., and Hashemi, M. 2014. The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran-whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate Polymers*, 109, 118-125.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 1, Apr. May. 2018, p. 27- 38

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 1، فروردین-اردیبهشت 1397 ص. 38-27

Effect of nanoclay addition on the properties of agar/fish gelatin bilayer film containing TiO_2 nanoparticles

S. M. Ojagh[1*], A. Vejdan[1], M. Abdollahi[2]

Received: 2016.07.17
Accepted: 2016.12.18

Introduction: Natural polymers have gained increasing attention for the development of packaging to reduce ecologically-related problems caused by plastic packaging (environmental pollution). Among these natural polymers, proteins such as gelatin is considered a good candidate for food packaging. However, several studies have shown that gelatin films are brittle, and their hydrophilic nature connotes high water vapor permeability and water solubility. Different solutions have been suggested to overcome these weaknesses, including adding crosslinking agents and chemical modification, adding nanoparticles and developing bio-film blends and bilayers with polysaccharides. Agar is a polysaccharide extracted from marine red algae, which is biocompatible, has good mechanical properties and possesses good film-forming properties. Preventing food spoilage from light and oxygen-induced oxidation is one of the greatest concerns in the food industry. Despite having good mechanical and relatively good water vapor permeability properties, protein- or polysaccharide-based films don't have sufficient barrier properties against oxygen and UV light that can't properly prevent the oxidation of food products. Among nanoparticles, metal oxides like TiO_2 (such as antiradiation and antimicrobial activities) and Montmorillonite (such as improved mechanical and barrier properties against moisture, WVP and gases) have evidenced good potential to improve functional properties of bio-films. Thus, the present study aimed to develop a new biodegradable bilayer agar/gelatin film incorporating nanoclay and TiO_2 for food packaging, with maximum water sensitivity and maximum UV light and oxygen barrier properties.

Materials and Methods: Agar/gelatin bilayer films were prepared by a two-step casting technique. First, the agar layer was produced by solubilization of 1.5 g of agar powder (agar-agar analytical grade were obtained from Merck Co., Germany) in 100 mL of distilled water. Then, glycerol (obtained from Merck Co., Germany) was added as plasticizer. The agar film-forming solution was casted onto petri-dish. In the next step, the gelatin (obtained from cold water fish skin was purchased from Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) solutions were prepared by dissolving 4 g of the fish gelatin in 100 mL of distilled water. Glycerol was also added as plasticizer. The TiO_2 dispersions (in ratios of 0 and 2% of the gelatin) and MMT (Na+–montmorillonite (in ratios of 0, 3, 5 and 10% of the gelatin)) were added to the gelatin solution and stirred and sonnicated. Finally, produced solutions were then casted. The agar/gelatin films, with or without TiO_2 and MMT, were characterized using SEM analysis. Film transparency, water vapor permeability, water solubility, swelling, surface color and mechanical properties of the bilayer films were also examined.

Results and Discussion: In this study, bilayer films based on agar and gelatin incorporated with TiO2-MMT nanoparticles have been successfully developed. Results demonstrated that some properties of the bilayer films were greatly influenced by TiO_2 and MMT nanoparticle content. So that, the addition of TiO_2 decreased water vapor permeability of the bilayers more than 15%, upon increasing TiO_2 content to 2%. However, swelling ratio and moisture content increased with the increase in the nano-TiO2 content, probably due to the hydrophilic nature of the TiO_2 nanoparticles. Also, whiteness index (WI) increased by adding 2% of TiO_2 nanoparticles. As shown in the surface photograph of the bilayer films, TiO_2 generated more opaque and whiter films, which might be related to the white color of TiO_2 nanoparticles in solution form. Also, the addition of MMT (0, 3, 5, and 10%) to bilayer-2% TiO_2 significantly decreased water vapor permeability and transmission of UV light of the bilayer films. However, tensile strength (TS) decreased with further increase of the nanoparticle concentration. Increasing the concentration of nanoparticles' MMT to 5%, the tensile TS of the agar/gelatin films increased from 12.86 to 20.54 MPa; it might also be related to the interactions between sulphydryl and carboxylic groups from certain amino acids in the gelatin structure with MMT and TiO_2 nanoparticles. However, the TS decreased again with further increase of the filler content up to 10% MMT. Also, the addition of MMT from 3%-10%

1. Department of Fisheries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
2. Department of Biology and Biological Engineering-Food and Nutrition Science, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
(*Corresponding author: mahdi_ojagh@yahoo.com)

concentration significantly reduced the elongation at break value (EB) of the bilayer films from 41.77 to 28.90% for the bilayer films ($p<0.05$). This might be related to the rigid nature of the nanoparticles, which restricts the motion of the gelatin matrix in terms of the strong interactions between the fillers and gelatin matrix which can reduce the EB of the polymeric matrix. Moreover, incorporating 2% TiO_2 and high concentration of MMT (especially 10%) reduced films' light transmission in UV light can be desirable for the food-packaging industry. Thus, results suggest that the bilayer films containing nano-TiO_2-MMT may have potential for preservation of light-sensitive food. However, future studies on real food systems are required.

Keywords: Agar, Fish gelatin, Nanocomposite, Titanium dioxide, Nanoclay